

⑤

Int. Cl.:

C 10 m, 1/32

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.: 23 b, 4/02



⑦

## Offenlegungsschrift 2 238 174

⑧

Aktenzeichen: P 22 38 174.4-44

⑨

Anmeldetag: 3. August 1972

⑩

Offenlegungstag: 21. Februar 1974

⑪

### Ausstellungsriorität

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum:

⑭

Land:

⑮

Aktenzeichen:

⑯

Bezeichnung:

Konzentrierte Lösungen eines Mittels zur Kennzeichnung von Mineralöl

⑰

Zusatz zu:

⑱

Ausscheidung aus:

⑲

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen; Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑳

Vertreter gem. § 16 PatG:

㉑

Als Erfinder benannt:

Gerstner, Wolfgang, Dr., 6904 Ziegelhausen; Riedel, Günther, Dr.,  
6900 Heidelberg; Meier, Helmut, Dr.; Unterbirker, Hans, Dr.;  
5670 Opladen

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DR 2 238 174

Unser Zeichen: O.Z. 29 325 E/Wil

6700 Ludwigshafen, 1. 8. 1972

Konzentrierte Lösungen eines Mittels zur Kennzeichnung von  
Mineralöl

Die Erfindung betrifft konzentrierte Lösungen eines Mittels auf der Basis von Chinizarin zur Kennzeichnung von Mineralöl.

Mineralöle wie Gasöle, Heizöle und Diesele werden in zunehmendem Maß gekennzeichnet, um verschiedene Qualitäten zu unterscheiden und um feststellen zu können, ob steuerliche Vorschriften eingehalten werden. Die Kennzeichnung erfolgt im allgemeinen durch Zusatz öllöslicher Farbstoffe und sogenannter Kennzeichnungssubstanzen, die chemisch und physikalisch leicht und auch in kleinen Mengen gut nachzuweisen sind. Zu den Kennzeichnungssubstanzen gehören insbesondere Chinizarin (1,4-Dihydroxyanthrachinon), Furfurol und Diphenylamin. Sie können z. B. mittels Farbreaktionen oder auf chromatographischem Wege noch in Konzentrationsgrößenordnungen von 0,1 ppm in den Mineralölen festgestellt werden.

Während Diphenylamin in den zu kennzeichnenden Mineralölen auch in höherer Konzentration ausreichend löslich ist und leicht zu Konzentratoren verarbeitet werden kann, sind Furfurol und Chinizarin sowohl in aliphatischen als auch in aromatischen Kohlenwasserstoffen nur schwer löslich. Chinizarin ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur unter 1 Gewichtsprozent löslich, in aromatischen löst es sich bis zu etwa 2 Gewichtsprozent. Deshalb sind konzentrierte Kennzeichnungslösungen, wie sie zum Einbringen in große Mineralölmengen benötigt werden, nicht ohne weiteres herstellbar. Darüberhinaus müssen die Kennzeichnungskonzentrate über längere Zeit, besonders auch in der Kälte, lagerstabil sein, d. h. es darf sich beim Lagern weder in der Wärme noch in der Kälte ein Bodenkörper bilden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nun lagerbeständige, konzentrierte Lösungen eines Mittels zur Kennzeichnung von

2238174

Mineralöl, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

- a) Chinizarin,
- b) mindestens ein aliphatisches primäres Amin mit mindestens drei Kohlenstoffatomen,
- c) mindestens ein offenkettiges oder cyclisches Carbonsäureamid und gegebenenfalls
- d) aromatische oder aromatenhaltige Kohlenwasserstoffe, öllösliche Farbstoffe und/oder weitere Kennzeichnungssubstanzen enthalten.

Die erfindungsgemäßen konzentrierten Lösungen, die im folgenden auch als Konzentrate bezeichnet werden, enthalten die Kennzeichnungssubstanzen in hoher Konzentration, d. h. Chinizarin in Konzentrationen von über 2 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die Konzentratmenge, sie sind auch bei niedrigen Lagertemperaturen, beispielsweise bei -20°C, ohne Abscheidung eines Bodensatzes oder anderer Veränderungen lagerfähig und bleiben auch bei diesen Temperaturen gieß- und pumpbar.

Als aliphatische primäre Amine, die als Lösungsvermittler dienen, kommen Amine mit mehr als drei Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 3 bis 20, und unter diesen insbesondere solche mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen in Betracht. Die Amine können gesättigte oder ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte Kohlenstoffketten haben. Bevorzugt sind einwertige Amine, d. h. Amine mit nur einer Aminogruppe im Molekül. Die Kohlenstoffkette kann an beliebiger Stelle auch durch Äthersauerstoff unterbrochen sein. Unter letzteren Aminen sind solche bevorzugt, die nur ein Äthersauerstoff enthalten. Die Amine können allein oder, besonders vorteilhaft, als Gemisch aus zwei oder mehr Aminen eingesetzt werden. Dabei können die Mengenverhältnisse der Amine untereinander in weiten Grenzen schwanken; es ist jedoch zweckmäßig, daß der Anteil eines einzelnen Amins 80 bis 90 Molprozent der Gesamtaminmenge nicht überschreitet. Als Amine kommen im einzelnen z. B. die folgenden in Betracht: Propylamin, Butylamin, 3-Methylbutylamin, 2-Äthylhexylamin, n-Octylamin, Oleylamin, Stearylamin, 3-Methoxypropylamin, 3-Äthoxypropylamin, 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin, Tridecylamin, von denen n-Butylamin, 3-Methylbutylamin,

2238174

2-Athylhexylamin, 3-Methoxypropylamin und 3-(2-Athylhexoxy)-propylamin besonders bevorzugt sind. Die Menge der eingesetzten Amine, berechnet auf 1 Mol Chinizarin, beträgt zweckmässigerweise 1 bis 5, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Mol.

Als offenkettige und cyclische Carbonamide kommen beispielsweise N-substituierte Formamide, Acetamide, Propionamide, Pyrrolidone und Piperidone in Betracht. Bevorzugt sind N-Methylpyrrolidon, N-Methylpiperidon-2, 4-Formylmorpholin und Dimethylformamid. Die Amide können für sich allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Ihre Menge, bezogen auf die erfindungsgemäße konzentrierte Lösung, kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, zweckmässig sind Mengen von 10 bis 95, vorzugsweise 50 bis 85 Gewichtsprozent.

Als weitere Lösungsmittel können die erfindungsgemäßen Konzentrate aromatische oder aromatenhaltige Kohlenwasserstoffe enthalten, wobei deren Menge bis zu etwa 60 Gewichtsprozent, bezogen auf das Konzentrat, betragen kann. Bevorzugt als aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe, die aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, sind solche Kohlenwasserstoffe, deren Siedebereich über 150°C liegt, die einen Flammpunkt von über 50°C haben und deren Dampfdruck bei 20°C weniger als 30 Torr beträgt. Der Aromatengehalt der Kohlenwasserstoffe liegt vorzugsweise über 50 Volumenprozent. Als reine Aromatengemische sind Naphthalin/Alkylnaphthalin-Gemische und Diphenyl sowie Polyphenyle enthaltende Aromatengemische besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen konzentrierten Kennzeichnungslösungen können außer der Kennzeichnungssubstanz Chinizarin noch andere Kennzeichnungssubstanzen, wie Furfurol und Diphenylamin sowie öllösliche Farbstoffe enthalten. Als Farbstoffe kommen dabei insbesondere die zum Färben von Mineralöl üblicherweise verwendeten Mono- und Disazofarbstoffe - z. B. die Kupplungsprodukte aus p-Aminoazobenzol und 2-Athynaphthylamin oder o-Aminoazotoluol und  $\beta$ -Naphthol oder Anilin und Diäthylanilin - oder Anthrachinonfarbstoffe - z. B. 1,4-Di-N-alkylaminoanthrachinone - in Betracht. Diese Kennzeichnungssubstanzen können

in den für konzentrierte Kennzeichnungslösungen üblichen Mengen in einem beliebigen Stadium der Herstellung der Lösungen oder auch erst bei der Kennzeichnung des Mineralöls selbst zugemischt werden.

Die Reihenfolge des Zusammenmischens der einzelnen Mischungskomponenten bei der Herstellung der erfindungsgemäßen konzentrierten Kennzeichnungslösungen ist beliebig. Sie hängt nur von der Löslichkeit der Komponenten untereinander ab. Das Mischen kann bei Raumtemperatur oder unter Erwärmung erfolgen. Eine zweckmäßige Ausführungsweise besteht z. B. darin, das Chinizarin im Amin zu lösen und diese Lösung mit dem Carbonsäureamid oder mit einer Mischung von Carbonsäureamid und aromatischen oder aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch zu vereinigen. Dabei können solche Carbonsäureamid/Kohlenwasserstoff-Gemische zweckmäßigerweise 5 bis 95 Gewichtsprozent Carbonsäureamid enthalten. Auch kann man z. B. zunächst eine Mischung von Amin und Carbonsäureamid sowie gegebenenfalls aromatenhaltigem Kohlenwasserstoff herstellen und darin dann das Chinizarin lösen.

Die Kennzeichnung des Mineralöls mit den erfindungsgemäßen konzentrierten Lösungen kann in an sich üblicher Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Besonders geeignet sind die Lösungen zur Kennzeichnung von mittel- und hochsiedenden Mineralölfraktionen, leichtem und schwerem Heizöl, Dieselöl, Gasöl und anderen technischen Kohlenwasserstoffgemischen.

Die in den folgenden Ausführungsbeispielen angeführten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

15 Teile des Kupplungsproduktes aus p-Aminoazobenzol und N-Äthyl-2-naphthylamin und 15 Teile Chinizarin werden in einer Mischung aus 52,5 Teilen N-Methylpyrrolidon und 17,5 Teilen 2-Äthylhexylamin bei 90 bis 95°C gelöst. Die konzentrierte Lösung ist bei Lagerung auch bei -18°C einwandfrei stabil und fließfähig.

409808/0580

Zur Kennzeichnung von leichtem Heizöl wird 1 Teil der konzentrierten Lösung (Konzentrat) mit 5 Teilen einer Mischung aus 4,7 Teilen eines aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffes mit 32 Volumenprozent Aromatenanteil und einem Siedebereich von 180 bis 310°C (Handelsbezeichnung: Shellsol RA) und 0,3 Teilen Furfurol vermischt. 0,2 Teile dieser Lösung werden 1000 Teilen leichtem Heizöl zugemischt. Die Konzentration der Kennzeichnungssubstanzen im Heizöl beträgt dann 5 ppm Farbstoff, 5 ppm Chinizarin und 10 ppm Furfurol.

Durch Schütteln einer gekennzeichneten Heizölprobe mit einer 2%igen Lösung von Magnesiumacetat in Äthanol wird durch Rotfärbung der alkoholischen Phase Chinizarin nachgewiesen. Der Nachweis des Furfurols kann durch Schütteln mit einer Mischung von Anilin und Eisessig (1 : 1) erfolgen.

#### Beispiel 2

Arbeitet man wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei 17,5 Teile 2-Äthylhexylamin durch 17,5 Teile einer Mischung aus 2-Äthylhexylamin, 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin und 3-Methoxypropylamin im Gewichtsverhältnis 1 : 1 : 1 ersetzt werden, so erhält man eine Lösung, die lagerbeständig ist und als Kennzeichnungskonzentrat für Heizöl wie in Beispiel 1 angegeben vorzüglich geeignet ist.

#### Beispiel 3

Arbeitet man wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch 17,5 Teile 2-Äthylhexylamin durch 17,5 Teile einer Mischung aus 2-Äthylhexylamin, 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin und Tridecylamin im Gewichtsverhältnis 2 : 1 : 1 ersetzt werden, so erhält man eine Lösung, die lagerbeständig ist und als Kennzeichnungskonzentrat für Heizöl wie in Beispiel 1 angegeben vorzüglich geeignet ist.

#### Beispiel 4

Arbeitet man wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch 17,5 Teile 2-Äthylhexylamin durch 17,5 Teile einer Mischung aus

409808/0580

2-Äthylhexylamin und 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin im Gewichtsverhältnis 1 : 1 ersetzt werden, so erhält man eine Lösung, die lagerbeständig ist und als Kennzeichnungskonzentrat für Heizöl wie in Beispiel 1 angegeben vorzüglich geeignet ist.

Beispiel 5 bis 8

Man arbeitet wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben, jedoch werden 52,5 Teile N-Methylpyrrolidon durch jeweils die gleiche Gewichtsmenge 1-Methylpiperidon-2, 4-Formylmorpholin und eine Mischung aus N-Methylpyrrolidon, 1-Methylpiperidon-2 und 4-Formylmorpholin im Gewichtsverhältnis 2 : 1 : 1 sowie 1 : 1 : 1 ersetzt werden, so erhält man Lösungen, die lagerbeständig sind und als Kennzeichnungskonzentrate für Mineralöle wie in Beispiel 1 angegeben vorzüglich geeignet sind.

Beispiel 9

15 Teile des Kupplungsproduktes aus p-Aminoazobenzol und N-Äthyl-2-Naphthylamin und 15 Teile Chinizarin werden in 70 Teilen einer Mischung aus 35 Teilen N-Methylpyrrolidon, 17,5 Teilen 2-Äthylhexylamin und 17,5 Teilen eines aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffs (Siedebereich 186 bis 212°C, Dichte 0,892, Flammpunkt 66°C, 96 Volumenprozent Aromaten, Handelsbezeichnung Solvesso 150) gelöst. Man erhält ein lagerstabiles Konzentrat, das sich zur Kennzeichnung von Mineralölen vorzüglich eignet.

Beispiel 10

15 Teile des Kupplungsproduktes aus p-Aminoazobenzol und N-Äthyl-2-naphthylamin und 15 Teile Chinizarin werden in 70 Teilen einer Mischung aus 26 Teilen N-Methylpyrrolidon, 26 Teilen Solvesso 150 (Siedebereich 186 bis 212°C, Dichte 0,892, Flammpunkt 66°C, 96 Volumenprozent Aromaten), 6 Teilen 2-Äthylhexylamin, 6 Teilen 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin und 6 Teilen 3-Methoxypropylamin gelöst. Man erhält ein lagerstabiles Konzentrat, das sich zur Kennzeichnung von Mineralölen vorzüglich eignet.

Beispiel 11

7,5 Teile des Kupplungsproduktes aus p-Aminoazobenzol und N-Äthyl-2-naphthylamin und 7,5 Teile Chinizarin werden in 85 Teilen einer Mischung aus 17 Teilen N-Methylpyrrolidon, 51 Teilen Solvesso 150 (Siedebereich 186 bis 212°C, Dichte 0,892, Flammpunkt 66°C, 96 Volumenprozent Aromaten) und 17 Teilen 2-Äthylhexylamin gelöst. Man erhält ein lagerstabiles Konzentrat, das sich zur Kennzeichnung von Mineralölen vorzüglich eignet. Zur Kennzeichnung wird 1 Teil Konzentrat mit 10 000 Teilen Mineralöl (entsprechend 7,5 ppm Farbstoff und 7,5 ppm Chinizarin) gemischt.

Beispiel 12

15 Teile des Kupplungsproduktes aus p-Aminoazobenzol und N-Äthyl-2-naphthylamin, 7,5 Teile des Kupplungsproduktes aus Anilin und Diäthylanilin und 7,5 Teile Chinizarin werden unter Erwärmen auf 90 bis 95°C in 70 Teilen einer Mischung aus N-Methylpyrrolidon und 2-Äthylhexylamin im Gewichtsverhältnis 3 : 1 gelöst. 1 Teil des erhaltenen Konzentrates wird mit 5 Teilen eines aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffes verdünnt. Ein Zusatz von 0,2 Teilen dieser Lösung zu 1000 Teilen Heizöl (entsprechend 7,5 ppm Farbstoff und 2,5 ppm Chinizarin) erweist sich als ausreichend zur einwandfreien Kennzeichnung des Heizöls.

Beispiel 13

12 Teile 1,4-Di-N-butylaminoanthrachinon und 12 Teile Chinizarin werden unter Erwärmen auf 90°C in 76 Teilen einer Mischung aus 46 Teilen N-Methylpyrrolidon, 15 Teilen eines hochsiedenden Aromatengemisches mit der Handelsbezeichnung Solvesso 150 (Siedebereich 186 bis 212°C, Dichte 0,892, Flammpunkt 66°C, 96 Volumenprozent Aromaten), 5 Teilen 2-Äthylhexylamin, 5 Teilen 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin und 5 Teilen 3-Äthoxypropylamin gelöst. Das erhaltene Konzentrat ist lagerstabil und insbesondere zur Kennzeichnung von leichtem Heizöl geeignet.

Beispiel 14

2 Teile des Kupplungsproduktes aus o-Amino-azotoluol und  $\beta$ -Naphthol, 8 Teile des Farbstoffkupplungsproduktes aus p-Amino-azobenzol und N-Äthyl-2-naphthylamin und 10 Teile Chinizarin werden unter Erwärmung auf 90 bis 95°C in 80 Teilen einer Mischung aus 66 Teilen N-Methylpyrrolidon, 6 Teilen 2-Äthylhexylamin, 4 Teilen 3-Methylbutylamin und 4 Teilen 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin gelöst und mit der fünffachen Gewichtsmenge eines aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffs mit 99 Volumenprozent Aromatenanteil und einem Siedebereich von 180 bis 310°C verdünnt. Die erhaltene konzentrierte Lösung ist lagerstabil und vorzüglich geeignet zur Kennzeichnung von Mineralölen.

Beispiel 15

20 Teile Chinizarin werden in 80 Teilen einer Mischung aus 50 Teilen N-Methylpyrrolidon, 10 Teilen 2-Äthylhexylamin, 10 Teilen 3-(2-Äthylhexoxy)-propylamin, 5 Teilen Tridecylamin und 5 Teilen n-Octylamin unter Erwärmung auf 90 bis 95°C gelöst. 1 Teil der erhaltenen Lösung wird mit 8 Teilen einer Lösung von 2,5 Teilen des Kupplungsproduktes aus o-Amino-azotoluol und  $\beta$ -Naphthol in 100 Teilen eines Aromatengemisches, das oberhalb 200°C siedet und das als Hauptbestandteil Alkylnaphthaline enthält, zu einem Farbkonzentrat vermischt. Das Konzentrat ist lagerstabil. 0,225 Teile des Konzentrats sind ausreichend zur Kennzeichnung von 1000 Teilen Heizöl.

Beispiel 16

5 Teile Chinizarin werden in 15 Teilen N-Methylpyrrolidon, 75 Teilen Aromatengemisch (Sp. > 200°C) und 5 Teilen 2-Äthylhexylamin gelöst. Die erhaltene Lösung ist lagerstabil und eignet sich zur Kennzeichnung von Mineralöl sowohl allein als auch im Gemisch mit anderen Kennzeichnungssubstanzen.

Patentansprüche

1. Konzentrierte Lösungen eines Mittels zur Kennzeichnung von Mineralöl enthaltend
  - a) Chinizarin,
  - b) mindestens ein aliphatisches primäres Amin mit mindestens drei Kohlenstoffatomen,
  - c) mindestens ein offenkettiges oder cyclisches Carbonsäureamid und gegebenenfalls
  - d) aromatische oder aromätenhaltige Kohlenwasserstoffe, öllösliche Farbstoffe und/oder weitere Kennzeichnungssubstanzen.
2. Konzentrierte Lösungen gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Chinizarin von 2 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Lösung.
3. Konzentrierte Lösungen gemäß Anspruch 1, enthaltend als aliphatische primäre Amine einwertige Amine mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch ein Äthersauerstoffatom unterbrochen ist.
4. Konzentrierte Lösungen gemäß Anspruch 1, enthaltend N-Methylpyrrolidon als Carbonsäureamid.
5. Verwendung von konzentrierten Lösungen gemäß Anspruch 1 zum Kennzeichnen von Heizöl und Dieselöl.
6. Mit konzentrierten Lösungen gemäß Anspruch 1 gekennzeichnete Mineralöle.

*E.*

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

409808/0580

10  
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE

Laid-Open Specification 2 238 174

5

Filing date: August 3, 1972

Laid-open date: February 21, 1974

10 Title: Concentrated solutions of an  
agent for marking mineral oil

Applicants: BASF AG; Bayer AG

Concentrated solutions of an agent for marking mineral oil

5 The invention relates to concentrated solutions of an agent based on quinizarin for marking mineral oil.

Mineral oils such as gas oils, heating oils, and diesel oils are increasingly being marked in order to distinguish different grades and to make it possible to 10 determine whether fiscal regulations are being complied with. Marking is generally accomplished by adding oil-soluble dyes and what are called markers, which are readily detectable chemically and physically with ease, even in small quantities. The markers include, in 15 particular, quinizarin (1,4-dihydroxyanthraquinone), furfurol, and diphenylamine. They can still be determined in the mineral oils, by means of color reactions or chromatographically, for example, at concentrations of the order of 0.1 ppm.

20 Whereas diphenylamine is sufficiently soluble in the mineral oils to be marked, even at a relatively high concentration, and can easily be processed to concentrates, the solubility of furfurol and 25 quinizarin, in both aliphatic and aromatic hydrocarbons, is no more than sparing. Quinizarin is only less than 1 percent by weight soluble in aliphatic hydrocarbons, while in aromatics it dissolves to about 2 percent by weight. Consequently, concentrated marking 30 solutions of the kind required for introduction into large quantities of mineral oil cannot be readily prepared. Furthermore, the marking concentrates must be storage-stable over a prolonged period, and especially at low temperatures; in other words, a sediment must 35 not be formed during storage at either high or low temperature.

The present invention now provides storage-resistant, concentrated solutions of an agent for marking mineral oil, said solutions comprising

- a) quinizarin,
- 5 b) at least one aliphatic primary amine having at least three carbon atoms,
- c) at least one open-chain or cyclic carboxamide, and, if desired,
- d) aromatic or aromatics-containing hydrocarbons,
- 10 oil-soluble dyes and/or further markers.

The concentrated solutions of the invention, also referred to as concentrates below, contain the marker substances at a high concentration, i.e. quinizarin at 15 concentrations of more than 2 to 30, preferably 10 to 20, percent by weight, based on the amount of concentrate; they are storable even at low storage temperatures, such as at -20°C, without formation of a sediment or other changes, and remain pourable and 20 pumpable even at these temperatures.

Suitable aliphatic primary amines, which act as solubilizers, are amines having more than three carbon atoms, preferably having 3 to 20, and, among these, 25 particularly those having 3 to 9 carbon atoms. The amines may have saturated or unsaturated, unbranched or branched carbon chains. Monovalent amines are preferred, i.e., amines having only one amino group per molecule. The carbon chain may also be interrupted by 30 ether oxygen at any point. Preference among the latter amines is given to those containing only one ether oxygen. The amines can be used alone or, with particular advantage, as a mixture of two or more amines. In that case the proportions of the amines to 35 one another may vary within wide limits; it is advantageous, however, for the proportion of a single amine not to exceed 80 to 90 mol% of the total amount

of amine. Examples of specific amines that are suitable include the following: propylamine, butylamine, 3-methylbutylamine, 2-ethylhexylamine, n-octylamine, cleylamine, stearylamine, 3-methoxypropylamine, 5 3-ethoxypropylamine, 3-(2-ethylhexoxy)propylamine, and tridecylamine, among which n-butylamine, 3-methylbutylamine, 2-ethylhexylamine, 3-methoxypropylamine, and 10 3-(2-ethylhexoxy)propylamine are particularly preferred. The amount of amines used, calculated per mole of quinizarin, is advantageously 1 to 5 mol, preferably 1.5 to 2.5 mol.

Examples of suitable open-chain and cyclic carboxamides include N-substituted formamides, acetamides, propionamides, pyrrolidones, and piperidones. Preference is 15 given to N-methylpyrrolidone, N-methylpiperid-2-one, 4-formylmorpholine, and dimethylformamide. The amides can be used alone or in a mixture with one another. The amount thereof, based on the concentrated solution of 20 the invention, can be varied within wide limits; advantageous amounts are from 10 to 95, preferably from 50 to 85, percent by weight.

As further solvents the concentrates of the invention 25 may comprise aromatic or aromatics-containing hydrocarbons, the amount of which may be up to 60 percent by weight, based on the concentrate. Preferred aromatic hydrocarbons, or hydrocarbons including aromatic hydrocarbons, are those whose boiling range is 30 above 150°C, which have a flash point of above 50°C, and whose vapor pressure at 20°C is less than 30 torr. The aromatics content of the hydrocarbons is preferably above 50 percent by volume. As pure aromatics mixtures, naphthalene/alkylnaphthalene mixtures and biphenyl, and 35 also aromatics mixtures containing polyphenyls, are particularly suitable.

The concentrated marking solutions of the invention may contain other markers in addition to the quinizarin marker, such as furfrol and diphenylamine, and also oil-soluble dyes. Suitable dyes include in particular 5 the monoazo and disazo dyes that are customarily used for coloring mineral oil - for example, the coupling products of p-aminoazobenzene and 2-ethylnaphthylamine, or o-aminoazotoluene and  $\beta$ -naphthol, or aniline and diethylaniline - or anthraquinone dyes - for example, 10 1,4-di-N-alkylaminoanthraquinones. These markers can be admixed in the amounts which are customary for concentrated marking solutions, at any desired stage in the preparation of the solutions, or else only when the mineral oil itself is marked.

15

The sequence of mixing the individual components together when preparing the concentrated marking solutions of the invention is arbitrary. It depends only on the solubility of the components with one 20 another. Mixing can take place at room temperature or with heating. One advantageous procedure consists, for example, in dissolving the quinizarin in the amine and combining this solution with the carboxamide or with a mixture of carboxamide and aromatic or aromatics- 25 containing hydrocarbon mixture. Such carboxamide/- hydrocarbon mixtures may advantageously contain 5 to 95% by weight of carboxamide. It is also possible, for example, first to prepare a mixture of amine and carboxamide and, if desired, aromatics-containing 30 hydrocarbon, and then to dissolve the quinizarin in said mixture.

The marking of the mineral oil with the concentrated 35 solutions of the invention may be carried out in a conventional manner, continuously or batchwise. The solutions are particularly suitable for marking middle-boiling and high-boiling mineral oil fractions, light

and heavy heating oil, diesel oil, gas oil, and other industrial hydrocarbon mixtures.

Unless indicated otherwise, the parts and percentages  
5 indicated in the examples below are by weight.

Example 1

15 parts of the coupling product of p-aminoazobenzene  
10 and N-ethyl-2-naphthylamine and 15 parts of quinizarin  
are dissolved in a mixture of 52.5 parts of N-methyl-  
pyrrolidone and 17.5 parts of 2-ethylhexylamine at 90  
to 95°C. The concentrated solution is immaculately  
stable and fluid when stored even at -18°C.

15 To mark light heating oil, 1 part of the concentrated  
solution (concentrate) is mixed with 5 parts of a  
mixture of 4.7 parts of an aromatics-containing  
hydrocarbon with an aromatics fraction of 32 percent by  
20 volume and a boiling range of 180 to 310°C (commercial  
name: Shellsol RA) and 0.3 part of furfurol. 0.2 part  
of this solution is admixed to 1000 parts of light  
heating oil. The concentration of the markers in the  
heating oil is then 5 ppm of dye, 5 ppm of quinizarin  
25 and 10 ppm of furfurol.

By shaking a marked sample of heating oil with a 2%  
strength solution of magnesium acetate in ethanol,  
quinizarin is detected by the red coloration of the  
30 alcoholic phase. The furfurol can be detected by  
shaking of a mixture of aniline and glacial acetic acid  
(1:1).

Example 2

35

Operating as described in example 1, replacing 17.5  
parts of 2-ethylhexylamine by 17.5 parts of a mixture

of 2-ethylhexylamine, 3-(2-ethylhexoxy)propylamine, and 3-methoxypropylamine in a 1:1:1 weight ratio, a solution is obtained which is storage-stable and outstandingly suitable as a marking concentrate for 5 heating oil as indicated in example 1.

Example 3

Operating as described in example 1, replacing 17.5 10 parts of 2-ethylhexylamine by 17.5 parts of a mixture of 2-ethylhexylamine, 3-(2-ethylhexoxy)propylamine, and tridecylamine in a 2:1:1 weight ratio, a solution is obtained which is storage-stable and outstandingly suitable as a marking concentrate for heating oil as 15 indicated in example 1.

Example 4

Operating as described in example 1, replacing 17.5 20 parts of 2-ethylhexylamine by 17.5 parts of a mixture of 2-ethylhexylamine and 3-(2-ethylhexoxy)propylamine, in a 1:1 weight ratio, a solution is obtained which is storage-stable and outstandingly suitable as a marking concentrate for heating oil as indicated in example 1.

25

Example 5 to 8

Operating as described in examples 1 to 4, replacing 52.5 parts of N-methylpyrrolidone by the same amount by 30 weight in each case of 1-methylpiperid-2-one, 4-formylmorpholine, and a mixture of N-methylpyrrolidone, 1-methylpiperid-2-one, and 4-formylmorpholine in a 2:1:1 and also in a 1:1:1 weight ratio, solutions are obtained which are storage-stable and outstandingly 35 suitable as marking concentrates for mineral oils as indicated in example 1.

Example 9

15 parts of the coupling product of p-aminoazabenzene and N-ethyl-2-naphthylamine and 15 parts of quinizarin  
5 are dissolved in 70 parts of a mixture of 35 parts of N-methylpyrrolidone, 17.5 parts of 2-ethylhexylamine, and 17.5 parts of an aromatics-containing hydrocarbon (boiling range 186 to 212°C, density 0.892, flash point 66°C, 96 percent by volume aromatics, commercial name  
10 Solvesso 150). This gives a storage-stable concentrate which is outstandingly suitable for marking mineral oils.

Example 10

15

15 parts of the coupling product of p-aminoazabenzene and N-ethyl-2-naphthylamine and 15 parts of quinizarin are dissolved in 70 parts of a mixture of 26 parts of N-methylpyrrolidone and 26 parts of Solvesso 150  
20 (boiling range 186 to 212°C, density 0.892, flash point 66°C, 96 percent by volume aromatics), 6 parts of 2-ethylhexylamine, 6 parts of 3-(2-ethylhexoxy)propylamine, and 6 parts of 3-methoxypropylamine. This gives a storage-stable concentrate which is outstandingly  
25 suitable for marking mineral oils.

Example 11

7.5 parts of the coupling product of p-aminoazabenzene  
30 and N-ethyl-2-naphthylamine and 7.5 parts of quinizarin are dissolved in 85 parts of a mixture of 17 parts of N-methylpyrrolidone and 51 parts of Solvesso 150 (boiling range 186 to 212°C, density 0.892, flash point 66°C, 96 percent by volume aromatics), and 17 parts of  
35 2-ethylhexylamine. This gives a storage-stable concentrate which is outstandingly suitable for marking mineral oils. For marking, one part of concentrate is

mixed with 10 000 parts of mineral oil (corresponding to 7.5 ppm of dye and 7.5 ppm of quinizarin).

Example 12

5

15 parts of the coupling product of p-aminoazobenzene and N-ethyl-2-naphthylamine, 7.5 parts of the coupling product of aniline and diethylaniline, and 7.5 parts of quinizarin are dissolved with heating at 90 to 95°C in 10 70 parts of a mixture of N-methylpyrrolidone and 2-ethylhexylamine in a 3:1 weight ratio. One part of the resulting concentrate is diluted with 5 parts of an aromatics-containing hydrocarbon. Adding 0.2 part of this solution to 1000 parts of heating oil 15 (corresponding to 7.5 ppm of dye and 2.5 ppm of quinizarin) proves sufficient for the flawless marking of the heating oil.

Example 13

20

12 parts of 1,4-di-N-butylaminoanthraquinone and 12 parts of quinizarin are dissolved with heating at 90°C in 76 parts of a mixture of 46 parts of N-methylpyrrolidone, 15 parts of a high-boiling aromatics 25 mixture with the commercial name Solvesso 150 (boiling range 186 to 212°C, density 0.892, flash point 66°C, 96% by volume aromatics), 5 parts of 2-ethylhexylamine, 5 parts of 3-(2-ethylhexoxy)propylamine, and 5 parts of 3-ethoxypropylamine. The resulting concentrate is 30 storage-stable and particularly suitable for marking light heating oil.

Example 14

35

2 parts of the coupling product of o-aminoazotoluene and β-naphthol, 8 parts of the dye coupling product of p-aminoazobenzene and N-ethyl-2-naphthylamine, and 10

parts of quinizarin are dissolved with heating at 90 to 95°C in 80 parts of a mixture of 66 parts of N-methylpyrrolidone, 6 parts of 2-ethylhexylamine, 4 parts of 3-methylbutylamine, and 4 parts of 3-(2-ethylhex-  
5 oxy)propylamine and the solution is diluted with five times the amount by weight of an aromatics-containing hydrocarbon with an aromatics fraction of 99 percent by volume and a boiling range of 180 to 310°C. The resulting concentrated solution is stable on storage  
10 and outstandingly suitable for marking mineral oils.

Example 15

20 parts of quinizarin are dissolved in 80 parts of a  
15 mixture of 50 parts of N-methylpyrrolidone, 10 parts of 2-ethylhexylamine, 10 parts of 3-(2'-ethylhex-  
oxy)propylamine, 5 parts of tridecylamine and 5 parts of N-octylamine with heating at 90 to 95°C. One part of the resulting solution is mixed with 8 parts of a  
20 solution of 2.5 parts of the coupling product of o-aminoazotoluene and β-naphthol in 100 parts of an aromatics mixture which boils above 200°C and contains as its principal constituent alkynaphthalenes, to form  
25 a color concentrate. The concentrate is stable on storage. 0.225 part of the concentrate is sufficient to mark 1000 parts of heating oil.

Example 16

30 5 parts of quinizarin are dissolved in 15 parts of N-methylpyrrolidone, 75 parts of aromatics mixture (b.p. > 200°C), and 5 parts of 2-ethylhexylamine. The resulting solution is stable on storage and suitable  
35 for marking mineral oil, both alone and in a mixture with other markers.

Claims

1. Concentrated solutions of an agent for marking mineral oil, comprising
  - 5 a) quinizarin,
  - b) at least one aliphatic primary amine having at least three carbon atoms,
  - c) at least one open-chain or cyclic carboxamide, and, if desired,
  - 10 d) aromatic or aromatics-containing hydrocarbons, oil-soluble dyes and/or further markers.
2. Concentrated solutions as claimed in claim 1, characterized by a quinizarin content of 2 to 30 percent by weight, based on the solution.
3. Concentrated solutions as claimed in claim 1, comprising as aliphatic primary amines monovalent amines having 3 to 9 carbon atoms, the carbon chain 20 being uninterrupted or interrupted by an ether oxygen atom.
4. Concentrated solutions as claimed in claim 1, comprising N-methylpyrrolidone as carboxamide.
- 25 5. The use of concentrated solutions as claimed in claim 1 for marking heating oil and diesel oil.
6. Mineral oils marked with concentrated solutions as 30 claimed in claim 1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)